

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-250536
(P2001-250536A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-56797 (P2000-56797)

(22) 出願日 平成12年3月2日 (2000.3.2)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 中村 利一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大花 頼人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

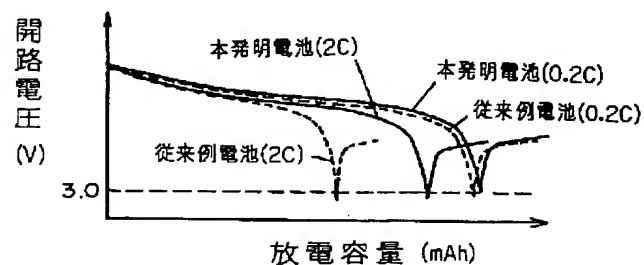
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用負極板の製造法

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池の高負荷放電特性の向上を実現する。

【解決手段】 負極合剤を集電体に塗着、乾燥した後、該負極板を110℃以上300℃以下で熱処理し、これを圧延成型して用いるものである。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料と増粘剤及び結着剤を含む負極合剤層を集電体上に形成した負極板の製造法であって、前記炭素材料と増粘剤及び結着剤とを含有する負極合剤を集電体に塗着、乾燥した後、これを 110℃以上 300℃以下で熱処理し、ついで圧延成型する非水電解液二次電池用負極板の製造法。

【請求項 2】 結着剤は、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルブタジエンゴム、メタクリル酸メチルゴム、メタクリル酸メチルゴムの全メチル基のうち一部をナトリウム塩、リチウム塩およびアンモニウム塩のいずれかあるいはその組み合わせによって置換したゴムの中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の非水電解液二次電池用負極板の製造法。

【請求項 3】 増粘剤は、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースリチウム塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドのいずれかである請求項 1 記載の非水電解液二次電池用負極板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池の、とくにその負極板の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達に伴い、小型・軽量でエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような電池として非水電解液二次電池、特に、正極にコバルト酸リチウムなどのリチウム含有複合酸化物、負極に炭素材料などを用いたリチウム二次電池の研究、開発が活発に行われている。しかし、この種の電池は非水電解液を使うため、水溶液系の電池に比べてイオン伝導度が低いという問題がある。このため、電流特性の観点から正負極板をシート状極板として渦巻状に巻回し、電極面積を大きくして極板群を構成する構造が多く提案されている。

【0003】 一般的に、この様なシート状極板は集電体に合剤を塗着して作製されるが、合剤を集電体に薄く均一に塗着する必要があるため、合剤は溶媒に活物質、導電剤、結着剤とともに増粘剤を加えてペースト状にし、集電体に塗着する方法が用いられている。また、場合によっては活物質の充填量を多くするために塗着した後圧延する方法も検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 増粘剤および結着剤を含有する合剤では、活物質の周りを増粘剤や結着剤が一部覆っている状態であり、この合剤を集電体に塗着した

後圧延した極板では、この増粘剤が集電体と活物質の間に膜として介在することになる。この為、塗着後圧延成型して作製した極板を組み込んだ電池は高負荷放電特性が悪くなるという問題点があった。そこで、負極板を種々の条件下で乾燥した後群構成する製造法により高負荷放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供することが考案されている。

【0005】 特開平 11-120996 号公報では合剤を集電体に塗着後、非酸化性雰囲気下 150℃～350℃で熱処理した負極を用いた非水電解液二次電池の記述があるが、塗着後のどの工程であるかの詳細については不明確であった。

【0006】 さらに非酸化性雰囲気での乾燥条件を量産スケールで実施するに至っては所定の雰囲気仕様の設備にすることでのコスト課題や同雰囲気を得るまでに要する時間など生産性に関わる課題が発生する。

【0007】 よってコストや生産性低下の課題をできるだけ小さく抑えつつ高負荷放電特性を改善する方法が望まれていた。

【0008】 本発明は上記の課題を解決するものであり、工程コストや生産性低下の課題をできるだけ小さく抑えつつ高負荷放電特性の改善を実現する非水電解液二次電池を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 上記の課題を解決するために、本発明の非水電解液二次電池用負極板の製造法は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料と増粘剤及び結着剤を含む負極合剤層を有する負極板の製造法であって、前記負極合剤を集電体に塗着、乾燥した後、110℃以上 300℃以下で熱処理し、これを圧延成型するものである。

【0010】

【実施例】 以下に、本発明の実施例を図面に基いて説明する。

【0011】 図 1 は本発明の円筒型電池の縦断面図である。図 1 において、正極板 1 は活物質にコバルト酸リチウム、導電剤としてアセチレンブラックの炭素粉末、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂ディスパージョンを混合し、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液を混練し、ペースト状にしたものを集電体である金属箔上に塗着、乾燥した後、250℃で 10 時間熱処理を行い、その後圧延して所定の寸法に切断した。これには正極リード 2 をスポット溶接してとりつけてある。群構成前に 250℃、10 時間の極板乾燥を行った。

【0012】 負極板 3 はリチウムを吸蔵、放出可能な鱗片状黒鉛、結着剤としてスチレンブタジエンラバーの水溶性ディスパージョン、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液を混練し、ペースト状にしたものを集電体である金属箔上に塗着、乾燥した後、

180℃で6時間熱処理を行い、その後圧延して所定の寸法に切断した。これには負極リード4をスポット溶接してとりつけてある。さらに群構成前に110℃、6時間の極板乾燥を行った。

【0013】これら正、負極板の間にポリプロピレン製セパレータ5を配し、渦巻状に巻回し極板群を構成した。

【0014】この極板群の上下それぞれに上部絶縁板6、下部絶縁板7を配して電池ケース8に挿入後、所定量の電解液を注入し、ポリプロピレン製のガスケット9を介して電池ケース8で封口板10を密封して完成電池とした。なお、電解液には、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートの混合溶媒中に、1.3モルのヘキサフルオロリン酸リチウムを電解質として溶かしたものをを用いた。電池サイズは円筒18650型である。*

電 池	負極板塗工後熱処理	放電容量 (mAh)			備 考
		0.2C	1C	2C	
従来例電池	なし	1550	1530	1150	
本発明電池	あり (180℃6hr)	1680	1650	1420	

【0020】(表1)の結果より、負極板を作製する際に塗着、乾燥後、熱処理することなく圧延成型し作製した従来例電池と、熱処理を行った後圧延成型し作製した本発明電池とでは、放電性能とりわけ高負荷放電特性において明確な差が見られた。

【0021】これは塗着後の熱処理により増粘剤および結着剤の熱分解が効果的に行われ、過剰な増粘剤、結着剤が除去されるためであると考えられる。

【0022】また、熱処理により銅箔が焼鈍軟化された後に圧延するため、集電体と合剤との機械的な接着度が向上し、集電効果が向上される要因も含まれると考えられる。

*【0015】このようにして組み立てた電池を本発明電池とした。

【0016】次に負極板を作製する際に塗着、乾燥後、熱処理することなく圧延した以外は上記と同様の電池作製を行い、これを従来例電池とした。

【0017】これら作製した電池の保存後の放電特性評価を行った。電池保存条件は充電状態で60℃20日行った。試験条件は、充電電流0.2C、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電、放電電流0.2C、1.0C、2.0C、終止電圧3.0Vの定電流放電とし、20℃で充放電を繰り返し行った。

【0018】(表1)に従来例電池及び本発明電池について保存後の放電特性を示す。

【0019】

【表1】

20※【0023】これは極板の断面写真によっても確認されている。図2に放電曲線の一例として従来例電池と本発明電池のものを示した。

【0024】次に熱処理条件に関する検討として、熱処理温度及び処理時間と負極合剤の重量減少率を測定した後、熱処理条件以外は上記実施例と同様の方法にて電池作製を行い電池特性評価を行った。その結果を(表2)に示す。なお、熱処理時間については、重量減少率の変化量がほぼゼロになる時間として720分までの条件検討を行った。

【0025】

※【表2】

電 池		熱処理時間(min)													電池特性 総合	
負極板熱処理温度(°C)	1	電池	5	電池	10	電池	60	電池	180	電池	360	電池	720	電池		
100	0.05	×	0.07	×	0.10	×	0.10	×	0.18	×	0.20	×	0.22	×	重量減少率 (%)	×
110	0.40	○	0.41	○	0.42	○	0.46	○	0.52	◎	0.58	◎	0.60	◎		○～◎
150	0.41	○	0.45	○	0.48	○	0.54	◎	0.58	◎	0.60	◎	0.62	◎		○～◎
180	0.45	○	0.50	○	0.55	◎	0.6(0)	◎	0.62	◎	0.64	◎	0.65	◎		○～◎
220	0.50	○	0.56	◎	0.60	◎	0.63	◎	0.66	◎	0.68	○	0.70	○		○～◎
250	0.55	◎	0.60	◎	0.63	◎	0.66	◎	0.69	○	0.72	○	0.73	○		○～◎
300	0.60	◎	0.63	◎	0.65	◎	0.70	○	0.75	○	0.78	○	0.78	○		○～◎
320	0.95	△	1.05	△	1.15	×	1.20	×	1.25	×	1.30	×	1.35	×	×	

- ・1.0C放電容量 (mAh) ; 1530mAh未満 ; x
- ・1.0C放電容量 (mAh) ; 1530~1550mAh ; △
- ・1.0C放電容量 (mAh) ; 1550~1600mAh ; ○
- ・1.0C放電容量 (mAh) ; 1600~1650mAh ; ◎

・従来例1.0C放電容量 (mAh) ; 1530~1550mAh

【0026】熱処理温度が110℃以上300℃以下 (重量減少量が0.6±0.2%)の熱処理条件で従来例に比べて放電特性が向上し、熱処理温度が110℃より下あるいは300℃より上 (重量減少率が0.8%以上の領域または0.4%より下回る領域)の熱処理条件

では放電特性が悪くなる結果が得られた。

【0027】熱処理温度が300℃より上の領域では銅箔の酸化変色の度合いが大きく、銅箔表面で電解液の溶媒などによるリチウムイオンとの重合物生成によりリチウムイオンが負可逆形態で捕捉され、結果として放電

容量自体を下げる形に作用しているものと考えられる。

【0028】また熱処理温度が110℃より下であれば熱処理不十分で活物質上の過剰な増粘剤及び結着剤の熱分解が促進されず放電阻害要素となり高負荷放電特性が悪くなると考えられる。したがって極度な銅箔変色を生じず合剤の熱処理を行える110℃以上300℃以下の温度範囲が好ましい。

【0029】また、高効率生産の観点から処理時間をできるだけ短くすることと、工程安定性の観点から熱処理炉の温度バラツキによる熱処理バラツキへの影響を低減することの二つの視点から、熱処理温度を150℃以上300℃以下とすることがさらに好ましい。

【0030】量産スケールにてこの熱処理を行うに当たっては、バッチ炉より連続式炉の方が生産性が高く、所定の吸排気が行える装置であれば熱処理ムラ等の問題もなく、特殊雰囲気装置(真空や希ガスなど)の設備コストも不必要であるため、生産性とコストにおける課題は割合小さく抑えることができる。

【0031】本実施例では、ゴム系高分子として、スチレンーブタジエンゴムを用いたが、アクリロニトリルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーメタクリル酸ナトリウムゴム、メタクリル酸メチルーメタクリル酸リチウムゴム、メタクリル酸アンモニウムーメタクリル酸リチウムゴム、メタクリル酸メチルーメタクリル酸リチウムーメタクリル酸アンモニウムゴムにおいても同様の結果を導き出すことができた。

【0032】また、好ましくはスチレンーブタジエンゴム、メタクリル酸メチルゴム、メタクリル酸メチルゴム

の全メチル基のうち一部をナトリウム塩、リチウム塩およびアンモニウム塩のいずれかあるいはその組み合わせによって置換されているゴムである。

【0033】さらに負極増粘剤として本実施例では、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を用いたが、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースリチウム塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドのいずれかであっても同様の結果を導き出すことができた。

【0034】また好ましくは、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースリチウム塩である。

【0035】本実施例では、円筒型電池を用いたが当然ながら角型、積層型の電池であってもよい。

【図面の簡単な説明】

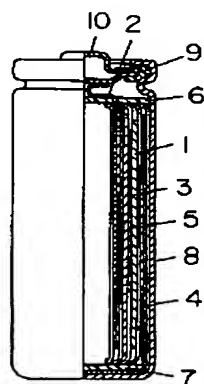
【図1】本発明の円筒形電池の縦断面図

【図2】電池の放電特性を示す図

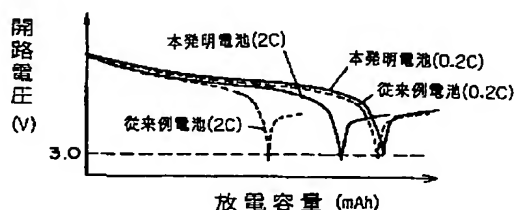
【符号の説明】

- | | |
|----|-------|
| 1 | 正極板 |
| 2 | 正極リード |
| 3 | 負極板 |
| 4 | 負極リード |
| 5 | セパレータ |
| 6 | 上部絶縁板 |
| 7 | 下部絶縁板 |
| 8 | 電池ケース |
| 9 | ガスケット |
| 10 | 封口板 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 荒瀬 安弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 保手浜 健一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 BJ02 CJ02 CJ03 CJ22
DJ08 EJ12 HJ14
5H050 AA08 BA17 CA08 CB08 DA03
DA11 EA23 GA02 GA03 GA22
HA14